

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-110722

(43)Date of publication of application : 02.09.1981

(51)Int.Cl.

C08G 63/22
C08G 63/30
C08K 3/36
C08K 5/05
// C08L 67/02
(C08K 3/36
C08K 3/22)
(C08K 3/36
C08K 5/09)

(21)Application number : 55-013841

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.02.1980

(72)Inventor : TERASAWA ISAO
ISHIBASHI HIDEO
ITO YOSHIMITSU

(54) PREPARATION OF POLYESTER WITH EXCELLENT PARTICLE DISPERSIBILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester with excellent transparancy and slip property, by the addition of a slurry consisting of Al₂O₃-containing, dry-process SiO₂, glycol and a sulfonate group-containing aromatic polyester in the reaction of a terephthalic acid with a glycol.

CONSTITUTION: When a polyester is prepared from terephthalic acid or an ester-formable derivative thereof, and a glycol selected from ethylene glycol and 1,4-butanediol or an ester-formable derivative thereof, the title polyester is obtained by adding a slurry consisting of dry-process SiO₂ of average primary particle size $\leq 100\text{m}\mu$, containing 0.1W5wt% Al₂O₃, ethylene glycol or 1,4-butanediol and a sulfonate group-containing aromatic polyester (e.g., a product obtained by the ester exchange and polycondensation of sodium dicarbomethoxybenzene-sulfonate with ethylene glycol), in such an amount that the polyester to the obtained contains 0.05W4wt% Al₂O₃-containing, dry-process SiO₂, before the completion of polymerization, and then completing the polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56—110722

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和56年(1981)9月2日
C 08 G 63/22		6505—4 J	
63/30		6505—4 J	発明の数 1
C 08 K 3/36		6911—4 J	審査請求 未請求
5/05		6911—4 J	
// C 08 L 67/02		6505—4 J	
(C 08 K 3/36		6911—4 J	
3/22)		6911—4 J	
(C 08 K 3/36		6911—4 J	
5/09)		6911—4 J	

(全 9 頁)

⑫ 粒子分散性に優れたポリエステルの製造法

①特 願 昭55—13841

②出 願 昭55(1980)2月7日

③發 明 者 寺沢功

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

④發 明 者 石橋秀雄

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

⑤發 明 者 伊藤良光

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

⑥出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称

粒子分散性に優れたポリエステルの製造法

2. 専許請求の範囲

テフレタル酸またはそのエスカル形成性誘導体およびニテレンクリコール、1,4-ブタジオールから選ばれるグリコールまたはそのエスカル形成性誘導体からポリエステルを製造するに際し、該ポリエステルの重合が完結するまでの任意の段階で

(a) 脱化アルミニウムを0.1~5重量%含有し、かつ平均の一次粒子径が100nm以下である脱化アルミニウム含有乾式法脱化ケイ素

(b) ニテレンクリコールまたは1,4-ブタジオール

(c) スルホン酸基を有する芳香族ポリエステル

からなるスラリーを得られるポリエステルの脱化アルミニウム含有乾式法脱化ケイ素の含有量が0.05~4重量%になるように添加した後重

合を完結させることを特徴とする粒子分散性に優れたポリエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた透明性および易滑性を有するポリエステルの製造法に関するものである。さらに既述くは特定の方法で製造した脱化アルミニウム含有脱化ケイ素を生成分とする不活性無機微粒子を添加し、優れた粒子分散性を有し、かつ良好な透明性と易滑性を有する樹脂あるいはフィルムを作り得るポリエステルの製造法に関するものである。

一般にポリエステルは優れた物理的特性、化学的特性を有するがゆえに衣料用、産業用の樹脂としてまた磁気テープ用、写真用などのフィルムとして広く使用されている。

しかしながら、ポリエステルの有する光輝性、透明性を十分に生かした樹脂あるいはフィルムを製造しようとする場合にはその成形過程および構造、フィルムの高次加工工程において往々にして工程通過性の不良をひきおこしていた。

この原因は多くの場合、繊維一繊維間、フィルム-フィルム間、繊維-金属間の高い摩擦係数に起因するものであつた。

從来、かかるポリエチレンの摩擦係数を低下させ、繊維およびフィルムに易滑性を付与する方法として数多くの技術が提案され、実施されているが大略

- (1) ポリエチレン会社時に使用する触媒、着色防止剤などの一部または全部を反応過程で削除せしめ微粒子として存在させる方法
- (2) 硬化チタンを添加する方法
- (3) ポリエチレンとの屈折率差が小さい不活性無機微粒子を添加する方法

などがある。

これらのいずれの方法においてもその目的とするところはポリエチレン中に微粒子を存在させ、得られた繊維、フィルムの表面に微少な凹凸を形成せしめその凹凸によつて繊維一繊維、フィルム-フィルム、繊維-金属、フィルム-金属間などの摩擦係数を低下せしめられた工程

通過性を確保せんとするものであつた。

しかしながら(1)の方法はポリエチレンの合成反応中に触媒金属化合物に起因する粒子を生成させる方法であるため、粒子量、粒子径のコントロールおよび粗大粒子の生成防止などが困難であつた。

また(2)の方法は一応繊維あるいはフィルムに易滑性を付与できるが、硬化チタンの遮蔽力が強いため透明性が要求される用途には展開不可能であつた。また透明性を保持できる程度の硬化チタンを繊維あるいはフィルムに存在せしめる場合は、得られる繊維あるいはフィルムの易滑性が不十分であるなどの難点があつた。

一方、(3)の方法は不活性無機微粒子の種類、添加量などを適切に選定することができればある程度の透明性を保持しつつ、易滑性を付与せしめることは可能である。

すなわち從来からポリエチレンに該ポリエチレンと屈折率差の小さい不活性無機微粒子を添加し、得られる繊維あるいはフィルムの透明性

を保持しつつ、易滑性を付与する方法として、(A) ポリエチレンフィルムの易滑透明性を目的として硬化ケイ素と硬化マグネシウムを主成分とする微粒子(タルク)を第三級アミン、第四級アンモニウム化合物等の存在下でエステル交換反応、重合反応の任意の時点で前記粒子を添加する方法(特公昭43-23960号公報)

(B) カオリナイト、タルク等の無機化合物を添加する方法(フランス特許1347696号)

(C) 平均粒径20μm以下の硬化ケイ素を添加する方法(特公昭57-12150号公報)

(D) 一次粒子の平均粒径が20μm~100μmでかつpHが3.5~4.5の硬化ケイ素を、第四級アンモニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の堿基性化合物で処理し、pHを7.0~10.5に調製した後、ポリエチレンの重合が完結するまでの任意の段階で添加する方法(特開昭53-45396号公報)

などが知られている。

これらの方法のうち(A)および(B)は天然品からなる粉砕物の添加であるため粗大粒子の混入が避けられず、該粗大粒子に起因する繊維製造時の糸切れ、毛羽の発生が多発、またフィルムでは表面に粗大粒子が散在するなど種々の問題があつた。

また(C)の方法は原料として較粗な硬化ケイ素を使用するため、原料からの粗大粒子の混入は(A)、(B)の方法にくらべてかなり回避できる。しかし特公昭43-23960号公報に記載されている様に硬化ケイ素はポリエチレン中での分散性が極めて悪いため、該ポリエチレン製造中に聚集が起こりフィルムに形成した場合フィルム表面に多くの粗大粒子が散在し、フィルムの透明性を下げるばかりでなく、遮蔽フィルムを製造する際の大きな支障となる。

さらに(D)の方法は上述(C)の方法の欠点である該ポリエチレンの製造における聚集を防止しようとするものであり、(C)に比べて確かにポリマー中の粗大粒子の量を少なくすることが可能で

からなるスラリーを、得られるポリエステルの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の含有量が0.05~4重量%になるように添加した後重合を完結させることを特徴とする粒子分散性に優れたポリエステルの製造法である。

本発明におけるポリエステルとはテレフタル酸またはそのエスチル形成性誘導体およびニテレングリコール、1,4-ブタジオールから選ばれるグリコールまたはそのエスチル形成性誘導体からポリエステルを製造する際に、該ポリエステルの収率が完結するまでの任意の段階で

(a) 酸化アルミニウムを0.1~5重量%含有し、かつ平均の一次粒子径が1.0μm以下である酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素

(b) ニテレングリコールまたは1,4-ブタジオール

(c) スルホン基を有する芳香族ポリエス

テルあるいは、第四級アンモニウム化合物が熱分解してポリマが黄褐色に着色するという難点があつた。

本発明者は上記した問題点に鑑み、特に(c)、(d)の有用性に着目し、酸化ケイ素の凝集を防止する方法について検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明はテレフタル酸またはそのエスチル形成性誘導体およびニテレングリコール、1,4-ブタジオールから選ばれるグリコールまたはそのエスチル形成性誘導体からポリエステルを製造する際に、該ポリエスチルの収率が完結するまでの任意の段階で

(a) 酸化アルミニウムを0.1~5重量%含有し、かつ平均の一次粒子径が1.0μm以下である酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素

(b) ニテレングリコールまたは1,4-ブタジオール

(c) スルホン基を有する芳香族ポリエス

テル、ジビン酸、セバシン酸などの二官能性カルボン酸またはそのエスチル形成性誘導体で置換するか、またはグリコール成分の一部をエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ビス-(8-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールAなどの脂肪族、非環族、芳香族のジオキシ化合物またはそのエスチル形成性誘導体で置換えた主鎖の繰返し単位の7.0キロモル以上がニテレンテレフタレート単位およびテトラメチレンテレフタレート単位から選ばれるエスチル単位である共重合ポリエスチルであつてもよい。

さらにベンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、トリメシン酸等の鎖分散剤やモノハイドロフタボリアルキレンオキサイド、フェニル酢酸等の収率停止剤を少

割合使用することも可能である。

かかる原料からポリエスチルを製造するには、例えばテレフタル酸ジメチルを脂肪族グリコールでエスチル交換反応せしめるか、テレフタル酸を脂肪族グリコールで直接エスチル化反応せしめるか、またはテレフタル酸にニテレンオキサイドを付加反応せしめるかしてテレフタル酸の脂肪族グリコールエスチルおよび/またはその低重合体を合成し、ついで該生成物を常法により重合反応せしめる方法が最も広く採用される。さらに本発明を実施するポリエスチルの合成に当つては当業界周知の触媒、溶剂停止剤、脱溶剤、ニーテル結合剤、生防歯剤、抗微生物剤、除燃剤等を適宜使用することができる。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素とは乾式法で酸化ケイ素を製造する際にヘロダシ化ケイ素中にヘロダシ化アルミニウムを存在させて製造した酸化アルミニウム含有率が0.1~5重量%、好ましくは0.3~2重量%である酸化ケイ素である。ここに言及乾式法に

よる酸化ケイ素の製造法とは、たとえば「プラスチック用およびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社、昭和45年8月10日発行)の524ページに記載されているような一般にハロゲン化ケイ素を水素および酸素とともに気相で熱分解させる方法である。

ここで、乾式法酸化ケイ素中の酸化アルミニウム含有量は0.1~5重量%とする必要がある。すなわち、酸化アルミニウム含有量が0.1重量%未満であるとポリエスチル重合反応中に激しく爆発を起こし、粗大粒子が発生する。加えて、熱系時あるいは前段時における酸素ガスの百分比が粗りにくくなれば、未中あるいはフィルム中の分散が著しく悪化する。一方、酸化アルミニウム含有量が5重量%を超えると得られるポリマーの貴族傾向が増大(△値が大きくなる)するので好ましくない。

さらに本発明のような原料の段階からハロゲン化ケイ素中にハロゲン化アルミニウムを存在させて乾式法で製造した酸化アルミニウム含有

酸化ケイ素と異なり、単に酸化アルミニウムと酸化ケイ素を混合するだけではポリエスチルの重合反応中に爆発を起しやすいという欠点がある。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の平均の一次粒子径は100μm以下、好ましくは40μm以下である。平均の一次粒子径が100μmを超えると得られるポリエスチルの透明性が低下する。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の添加量は得られるポリエスチルに対し0.05~4重量%であり、好ましくは0.3~2重量%である。0.05重量%未満では得られる酸素あるいはフィルムの滑り性が十分でなく、また4重量%を超えると得られる酸素あるいはフィルムの透明性が低下する。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素はスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルを分散剤として、エテレンジリコールまたは1,4-ブタジオールに公知の方法で分

散させたスラリーとしてポリエスチルの重合が完結するまでの任意の段階で添加することができるが特に乾式法酸化ケイ素の原料となるグリコールに分散させて添加することが好ましい。また、該グリコールスラリーの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の濃度は得られるポリエスチルの粗大粒子数および軟化点の面から1~20重量%が好ましく、5~15重量%が特に好ましい。

なお本発明はポリエスチル重合完結前に添加した酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の爆発を防ぐ目的で、該酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素のグリコールスラリー調製時にスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルを分散剤として使用することを特徴とする。かかるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルは例えば次のどとき従来公知の方法によって合成することができる。

(1) スルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体とアルキレンジリコールを重合させる方法。

上記のスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体とスルホン酸塩基を有しない芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体との混合物とアルキレンジリコールを重合させる方法。

(2) スルホン酸塩基を有しない芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体とアルキレンジリコールとを重合させて得られる芳香族ポリエスチルを従来公知の方法でスルホン化した後中和する方法。

上記の方法において使用するスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸としては、例えば2,5-、3,5-または3,4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、1,4-または2,6-ジカルボキシナフタレンスルホン酸、4,4-ジカルボキシジフェニルスルホン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタジスルホン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルアミンスルホン酸等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、をあげることができる。これらのうちでもつとも好ましい結果を得

えるものは3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸塩およびそれらの誘導体である。

上記の化合物と反応させるアルキレングリコールとしては、例えばエチレングリコール、ブロビレングリコール、ブチレングリコール、ベンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロビレングリコール等であり、もつとも好ましいものはエチレングリコールである。

前記(2)および(3)の方法において使用するスルホン酸塩基を有しない芳香族ジカルボン酸としてはテフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-または2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジエニル、4,4'-ジカルボキシジエニルメタン、4,4'-ジカルボキシジエニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジエニルメタン等およびそれらの誘導体である。これらのジカルボン酸の使用量は前記スルホン酸塩基を有するジカルボン酸1モル当たり0.1~3モル程度である。また本発明の分散剤であるス

ルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルには脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、ヨードヒドロキシエトキシ安息香酸またはそれらの誘導体を適宜共重合せしめることが可能である。

本発明において分散剤として使用するスルホン酸塩基を有する液状芳香族ポリエステルは前記のごとく既来公知の方法によつて得られるものであり、本発明においてもつとも好ましい結果を与えるものは3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウムとエチレングリコールとをエステル交換後組合させて得られる還元粘度(η_{sp}/c)0.05以上、好ましくは0.1以上のものであり、その使用量はポリマーの融点、粗大粒子などの因から液化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素に対し0.5~3.0重量%が好ましく、特に5~20重量%が好ましい。

本発明における液化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の分散スラリーは液化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素、スルホン酸塩基を有す

る芳香族ポリエステルとグリコールとをポールミル、ホモミキサー、テンドグラインダー、スピードライインミル、ロールミルなどの既来公知の分散機により混合磨碎して得ることができるが、特開昭53-125495号公報に開示された攪拌翼の回転方向と平行した複数個のせん断翼をもつ高周波搅拌機中で分散させる方法が好ましい。

本発明における液化アルミニウム含有酸化ケイ素のグリコールスラリーの添加時期はポリエステルの重合が完結するまでの任意の段階であり、特に該ポリエステルの重合反応開始前が均一分散性が優れている点で好ましい。

以下実施例をあげて本発明を具体的に説明する。本発明における部は重量部を、もろは重量%を表す。なお、本発明における各種の測定方法は次のとおりである。

(η 値)

ポリマー直徑2.5~3.5mm、高さ4.5~5.5mmの円柱状に成形し、スガ試験機株式会社製直読式

色差コンピューターで測定する。 ΔE 値が大きい程ポリマーの黄変傾向が増大する。

(平均の一次粒子径)

液化アルミニウム含有酸化ケイ素の粉末を電子顕微鏡で10万倍に拡大した写真を成形し、得られた像から各一次粒子の最长径を測定し、1000個の平均として求めた値をいう。

(ポリマーの透明性)

ポリマーを直徑2.5~3.5mm、高さ4.5~5.5mmの円柱状に成形し、次の基準で肉眼判定した。

1級 非常に良好

2級 やや良好

3級 普通

4級 やや劣る

5級 かなり劣る

(フィルムの易溶性)

東洋テスター側面のスリップテスターを用いASTM-D-18794法にしたがつて測定した剪断係数を滑り性的目安として用い、次のようにランク付けした。

[摩擦係数]	[滑り性]
1.2 未満	○
1.2 以上 1.5 未満	△
1.5 以上	×

(超大粒子数)

試料約 1.0 g を 1.8 mm × 1.8 mm のカバーダラスにはさみ、280°C ~ 300°C のホットプレート上で熱圧着し、直径約 1.0 mm のフィルムを作成する。このフィルムを位相差顕微鏡 (100倍) で観察し、最大長さ 1.0 μ 以上の粗大粒子を測定し、試料 1.0 gあたりの粗大粒子の数を算出する。1 水準あたり 1.0 回測定し、その平均値を粗大粒子数とした。

(傷膜粘度 (η))

ポリマーをロータリロフエノールに溶解し、2.5% で測定した値である。

(鋼点)

Perkin-Elmer 社製 DSC-1B を使用し、試料ボリマー 1.0 g を用いて窒素ガス昇温気下、常温から 1.6°C/min の速度で昇温し、融解ビー

クの振小点 (T_m) を測定した。

(異元粘度 $\eta_{sp}/0$)

スルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチル 2 g を DMF 100 mL に溶解し、25°C で測定した値である。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル 1.00 部、3,5-ジカルボメトキシベンゼンセンスルホン酸ナトリウム 1.00 部、エテレンクリコール 1.00 部をエステル交換反応触媒である酢酸マグニガン・4 水和物 0.05 部の存在下にエスチル交換反応を行なつて低重合体を調製し、続いて重合触媒として三聚化アンチモン 0.04 部を添加して減圧下で重合して $\eta_{sp}/0$ が 0.2~2 の分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルを得た。

テレフタル酸ジメチル 1.00 部、エテレンクリコール 6.4 部、酢酸カルシウム・1 水塩 0.1 部、三聚化アンチモン 0.03 部をエスチル交換触媒に仕込み、窒素昇温気下で 150~250°C で昇温して生成するメタノールを連続的に系外に排出

しながら、エステル交換反応を行ない、反応開始 3 時間で反応を終了した。得られた生成物にリン酸トリメチルを 0.05 部加え、さらに塩化ケイ素と塩化アルミニウムを混合して乾式法で製造した塩化アルミニウム含有量が 1% であり、かつ平均の一次粒子径が 3.0 nm の酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素、すみ合成分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルおよびエテレンクリコールの重合比が 5:0.5:9.4.5 である混合物を Janke & Kunkel 社製 Ultra Turrax T45 DX (10000 rpm) で 3.0 分間分散せしめたスラリーを酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素として得られるポリエスチルに対して 1.0 g になるようにして添加した。ついで重合反応系を除々に減圧にして 1 時間 3 分かけて 7.60 mmHg から 1 mmHg まで減圧し、同時に 1 時間 3 分かけて 230°C から 280°C まで昇温した。1 mmHg 以下の減圧下、重合温度 280°C でさらに 2 時間、合計 5 時間 3 分重合した。反応終了後ポリマーを直徑 3 mm

の棒状で水中に吐出し、長さ 5 cm に切断してポリエスチルチップを得た。得られたポリエスチルチップの (η) は 0.672、透明性は 1 級、b 値は 4.1 さらに粗大粒子数は 1.6 倍であった。該ポリエスチルチップを 180°C で 3 時間減圧乾燥 2.95°C に設定された押出機でシート化し、続いて 95~150°C で二軸延伸 2.5 倍の二軸延伸フィルムを得た。該二軸延伸フィルムの摩擦係数は 0.6 で極めて良好であった。

実施例 2

実施例 1において酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素、スルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルおよびエテレンクリコールからなるスラリーの組成比を変更した以外は実施例 1 と同様にしてポリエスチルチップを得た。各ポリエスチルの特性は表 1 に示した。表 1 からスラリー中の酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素濃度およびスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素に対する使用割合が不明明の範囲内の

場合には得られるポリマーの融点、粗大粒子数が特に良好であることが明らかである。

実験番号	試験用化成アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の種類および添加量(%)	透光性(%)	b 値	粗大粒子数(個/m ²)	ポリマー特性	
					未変化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素(%)	エチレンシラノール(%)
1	—	—	—	—	0.05	9.945
2	0.5	3.0	3.5	3.0	0.30	9.670
3	1.0	3.9	4.1	3.0	0.30	9.675
4	1.5	3.0	3.5	1.0	1.00	8.900
5	2.0	3.0	3.5	2.0	2.00	7.800
6	2.5	3.0	3.5	3.0	3.00	6.700
7	3.0	3.0	3.5	5.0	5.00	6.680
8	3.5	3.0	3.5	7.0	7.00	6.680
9	4.0	3.0	3.5	7.5	7.50	6.675
10	4.5	3.0	3.5	8.0	8.00	6.670
11	5.0	3.0	3.5	8.5	8.50	6.665
12	5.5	3.0	3.5	9.0	9.00	6.660
13	6.0	3.0	3.5	9.5	9.50	6.655
14	6.5	3.0	3.5	10.0	10.00	6.650
15	7.0	3.0	3.5	10.5	10.50	6.645
16	7.5	3.0	3.5	11.0	11.00	6.640
17	8.0	3.0	3.5	11.5	11.50	6.635
18	8.5	3.0	3.5	12.0	12.00	6.630
19	9.0	3.0	3.5	12.5	12.50	6.625
20	9.5	3.0	3.5	13.0	13.00	6.620
21	10.0	3.0	3.5	13.5	13.50	6.615
22	10.5	3.0	3.5	14.0	14.00	6.610
23	11.0	3.0	3.5	14.5	14.50	6.605
24	11.5	3.0	3.5	15.0	15.00	6.600
25	12.0	3.0	3.5	15.5	15.50	6.595

表 2

実験番号	試験用化成アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の種類および添加量(%)	透光性(%)	b 値	粗大粒子数(個/m ²)	ポリマー特性	
					未変化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素(%)	エチレンシラノール(%)
1	—	—	—	—	0.05	9.945
2	0.5	3.0	3.5	3.0	0.30	9.670
3	1.0	3.9	4.1	3.0	1.00	8.900
4	1.5	3.0	3.5	2.0	2.00	7.800
5	2.0	3.0	3.5	3.0	3.00	6.700
6	2.5	3.0	3.5	5.0	5.00	6.680
7	3.0	3.0	3.5	7.0	7.00	6.680
8	3.5	3.0	3.5	7.5	7.50	6.675
9	4.0	3.0	3.5	8.0	8.00	6.670
10	4.5	3.0	3.5	8.5	8.50	6.665
11	5.0	3.0	3.5	9.0	9.00	6.660
12	5.5	3.0	3.5	9.5	9.50	6.655
13	6.0	3.0	3.5	10.0	10.00	6.650
14	6.5	3.0	3.5	10.5	10.50	6.645
15	7.0	3.0	3.5	11.0	11.00	6.640
16	7.5	3.0	3.5	11.5	11.50	6.635
17	8.0	3.0	3.5	12.0	12.00	6.630
18	8.5	3.0	3.5	12.5	12.50	6.625
19	9.0	3.0	3.5	13.0	13.00	6.620
20	9.5	3.0	3.5	13.5	13.50	6.615
21	10.0	3.0	3.5	14.0	14.00	6.610
22	10.5	3.0	3.5	14.5	14.50	6.605
23	11.0	3.0	3.5	15.0	15.00	6.600
24	11.5	3.0	3.5	15.5	15.50	6.595
25	12.0	3.0	3.5	16.0	16.00	6.590

1) 酸化ケイ素とタルミルミックを混合した後接着法で接合した。
2) ニトリルコムラセラードを酸化アルミニウムを97.1%の割合で混合した水溶液の粒子である。

実例 3

実施例 1において酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の種類および添加量を表 2 のように変更した以外は実施例 1 と同様にしてエステル交換反応装置、チップ化し、ついで封筒した。得られたチップおよびフィルムの等性を表 2 に示した。表 2 から酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素中の酸化アルミニウムの含有率が 0.1~5% の範囲内であり、かつ第 2 次酸化ケイ素の平均の一次粒子径が 1.0 μm 以下である場合には、得られたポリエスチルチップの透明性が良好であり、粗大粒子数が少なく、かつ b 値が低い。さらにここのポリエスチルチップを用いて製造したフィルムの易溶性は極めて良好であることが明白である。

実施例4.

実施例1において酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の得られたポリエスチルに対する添加量を表3のように変更した以外は実施例1と同様にしてエスチル交換反応後重合、チップ化し、ついで製膜した。得られたチップおよびフィルムの特性を表3に示した。表3から酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の添加量が0.05～4%の範囲内にある場合には、得られたポリエスチルチップの透明性が良好であり、粗大粒子数が少く、かつり度が低い。さらにこのポリエスチルチップを用いて製膜したフィルムの島層性は極めて良好であることは明白である。

実験番号	酸化アルミニウム含有 酸化ケイ素の添加量		ポリマー特性		フィルム (cm ² /10mg) の島層性
	(%)	(%)	(%) 透明性 (4.1分)	b 値 (屈折率)	
24	0	0	0.675	-1	2.0 0
27	0.03	0.03	0.672	1	2.2 2
28	0.05	0.05	0.677	-1	2.3 3
29	0.4	0.4	0.676	1	3.0 7
30	0.5	0.5	0.689	1	3.4 8
31	2.0	2.0	0.664	2	4.8 2.5
32	2.5	2.5	0.656	3	4.2 2.7
33	4.0	4.0	0.640	-4	7.5 4.8
34	5.0	5.0	0.631	5	8.4 5.8

実施例5.

実施例1において分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルの重合時間を変更して表4に記載した種々のstep/0を有する分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルを得た。

この分散剤を使用して実施例1と同様にして酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素を含有するポリエスチルチップを得た。各ポリエスチルの特性は表4に示した通りであり、分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルのstep/0が0.05以上の場合には得られるポリマーの粗大粒子数が良好である。

実験番号	スルホン酸塩基を有する ポリエスチルのstep/0 (d ₁ /d ₂)		ポリマー特性		粗大 粒子数 (W/VPPM)
	(%)	(%)	(%) 透明性 (4.1分)	b 値 (屈折率)	
35	0.0 3	4.0	5.5	-	-
36	0.0 8	0.682	3	-	-
37	0.1 5	0.674	2	-	-
38	0.2 5	0.677	1	1.8	-
39	0.3 5	0.675	1	4.2	-
40	0.4 5	0.671	1	4.1	1.6
41	0.5 5	0.675	1	4.0	1.5
		0.676	1	4.5	1.6

実験例 6

テレフタル酸ジメチル 100 部、1,4-ブタジオール 95 部、テトラブチルナタネート 0.05 部をエスチル交換缶に仕込み、窒素ガス雰囲気下で 140 ℃から 225 ℃まで昇温して生成するメタノール、テトラヒドロフランおよび水を連続的に系外に放出しながらエスチル交換反応を行ない、反応開始後 4 時間で該反応を終了した。得られた生成物にテトラブチルナタネートを 0.05 部添加し、さらに塩化ケイ素と塩化アルミニウムを混合して乾式法で固着した塩化アルミニウム含有率が 1% で、かつ平均の一次粒子径が 30 μm の塩化アルミニウム含有塩化ケイ素、実験例 1 で予め合成した分散剤である η_{sp}/c が 0.22 のスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエスチルおよびブチレングリコールの重量比が 5:0.5:94.5 である混合物を

JackKe & Kunkel 社製 Ultra Turrax T45DX
(10000 rpm) で 50 分間分散せしめたスラリーを塩化アルミニウム含有乾式法塩化ケイ素

特開昭56-110722(9)

として得られるポリエスチルに対して 1.0 部になるように添加した。ついで系を瓶々に液圧して 1 時間かけて 760 mmHg から 1 mmHg まで液圧し、同時に 1 時間かけて 225 ℃から 250 ℃まで昇温した。1 mmHg 以下の液圧下、蓋合器を 200 ℃でさらに 2 時間、合計 3 時間蓋合した。反応終了後直徑 5 mm の棒状ポリマが得られるように水中に吐出した。さらに該ポリマを長さ 5 mm に切断してポリエスチルチップを得た。得られたポリエスチルチップの極限粘度は 0.811、 η 値は 7.5、粗大粒子数は 1.9 であった。該ポリエスチルチップを 160 ℃で 5 時間減圧乾燥後、250 ℃で設定された押出機でシート化し、続いて 100 ~ 110 ℃で二輪延伸して得た 25 μm の二輪延伸フィルムの摩擦係数は 0.6 であった。

特許出願人 東レ株式会社

